

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 3月28日

出願番号
Application Number:

特願2003-090546

[ST. 10/C]:

[JP 2003-090546]

出願人
Applicant(s):

株式会社ピーアイ技術研究所

REC'D. 21 MAY 2004

WIPO

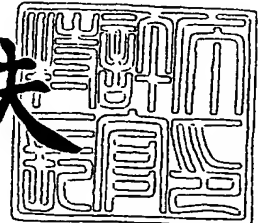
PCT

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3036738

【書類名】 特許願

【整理番号】 03829

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 79/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木 1 丁目 1 7 - 1 - 6 0 5

 【氏名】 板谷 博

【特許出願人】

 【識別番号】 397025417

 【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代理人】

 【識別番号】 100088546

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 谷川 英次郎

 【電話番号】 03(3238)9182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053235

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋ポリイミド組成物の製造方法及びそれによって製造されたポリイミド組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、トルエン又はキシレンを含有する極性溶媒中で触媒の存在下、加熱して縮合させることを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 2】 芳香族テトラアミンが、1,4-ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-ピペラジンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記触媒が、シュウ酸、マロン酸、ギ酸及びピルビン酸から成る群より選ばれる酸と塩基、又はラクトンと塩基の二成分系触媒である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】 前記触媒が、シュウ酸と塩基、又はラクトンと塩基の二成分系触媒である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記二成分系触媒の存在下で、160～200℃に加熱して直接イミド化する請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法により、ポリイミドオリゴマーを生成させ、次いで、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させることを含む、逐次反応による共重合架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 7】 1 モルの前記芳香族テトラアミンに対して反応させる、テトラカルボン酸ジ無水物のモル数と、芳香族ジアミンのモル数に 2 モルの差を設ける請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 1 モルの前記芳香族テトラアミンに対し、4 モルの前記テトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの前記芳香族ジアミンとを、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法で反応させてポリイミドオリゴマーとし、ついで 4 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 2 モルの芳香族ジアミンとを反応させることを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 1 モルの前記芳香族テトラアミンに対し、8 モルの前記テト

ラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの前記芳香族ジアミンとを、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法で反応させてポリイミドオリゴマーとし、ついで 2 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの芳香族ジアミンとを反応させることを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法により製造したポリイミド組成物に、さらにテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを加えて混合し重縮合させることを含む架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 記載の方法において芳香族テトラアミンを含まない方法により製造された線状ポリイミド組成物中において、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法を行うことを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法。

【請求項 12】 ジアミン成分の 1 つとして、ジアミノシロキサン誘導体を反応させる請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】 請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された架橋ポリイミド組成物。

【請求項 14】 組成物中の架橋ポリイミドのスチレン換算重量平均分子量が 1 万 5 千ないし 30 万である請求項 13 記載のポリイミド組成物。

【請求項 15】 請求項 1 記載の方法において芳香族テトラアミンを含まない方法により製造された線状ポリイミドをさらに含み、室温で溶液状である請求項 13 又は 14 記載の架橋ポリイミド組成物。

【請求項 16】 請求項 13 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の組成物中に光酸発生剤をさらに含む、感光性架橋ポリイミド組成物。

【請求項 17】 請求項 16 記載の感光性架橋ポリイミド組成物の溶液を基体上にキャストして 60～90℃に加熱してフィルム状にした後、マスクを通して光照射した後、アルカリ溶液でエッチングをしてポジ型画像を形成することを含む、パターン化ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 18】 請求項 17 記載の方法により製造されたパターン化ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族テトラアミンをアミン成分として反応させることにより架橋させたポリイミド組成物の製造方法及び該製造方法により製造される架橋ポリイミド組成物に関する。本発明の架橋ポリイミドは、従来の線状・結晶性ポリイミドと同様に、耐熱性、絶縁性、機械特性にすぐれると同時に、非結晶性、架橋によってそれよりも更に接着性、寸法安定性、耐薬品性（ひび割れ防止）、熱分解性に優れていて、フィルム、多層基板、多層積層品、成型品として利用することができ、宇宙航空産業、電気・電子部品、車輛部品として有用な材料である。

【0002】

【従来の技術】

近年、線状高分子と分子構造が大きく異なったデンドリマー(dendrimers)、デンドロン(dendrons)、多分岐ポリマー(hyperbranched polymers)が合成され、機能と構造の両面から注目を集めている(非特許文献1)。デンドリマーは規則的樹木状の多分岐構造をもつ高分子であって、化学構造、分子量、分子形状、分子の大きさが厳密に制御される。デンドリマーとしてのポリイミドの報告例は少ないが、AB₂型及びA₂B型の多分岐ポリイミドの報告がある(非特許文献2、非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5)。いずれも、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を合成し、ついで高温処理(300℃)、化学処理(無水酢酸とピリジンに浸漬)によってイミド化する二段階反応を用いる。多分岐ポリイミドとして、トリアミン(tris-4-aminophenyl)amineと酸ジ無水物を用いて、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を生成し、ついで加熱処理又は化学処理によってHyperbranched Polyimidesを合成した(非特許文献6)。また、多分岐ポリマーはデンドリマーと類似の性質を示し、低粘性、高溶解性、非結晶性、多官能性の特徴を示す(非特許文献6、非特許文献7)。

【0003】

【非特許文献1】 「デンドリマーの科学と機能」(岡田鈺彦編)アイピーシー(東京)2000年

【非特許文献 2】 *Macromolecules* (2000) 33、11
14

【非特許文献 3】 *Macromolecules* (2000) 33、69
37

【非特許文献 4】 *Macromolecules* (2001) 34、39
10

【非特許文献 5】 *Macromolecules* (2002) 35、53
72)

【非特許文献 6】 *Macromolecules* (2000) 33、46
39

【非特許文献 7】 *Macromolecules* (2002) 35、37
32

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の線状・結晶性ポリイミドと同様に、耐熱性、絶縁性、機械特性にすぐれると同時に、それよりも更に接着性、寸法安定性、耐薬品性（ひび割れ防止）及び／又は熱分解性に優れていて、フィルム、多層基板、多層積層品、成型品等として利用することが可能な新規な架橋ポリイミドを含む組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、鋭意研究の結果、本願発明者らが先に発明した、トルエン又はキシレンを含む溶媒中において、触媒を用いた、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンから直接ポリイミドを形成するポリイミドの製造方法において、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとの反応に芳香族テトラアミンを共存させることにより、ポリイミドに架橋構造及び環化構造が付与され、公知の線状ポリイミドと同様に、耐熱性、絶縁性、機械特性にすぐれると同時に、それよりも更に接着性、寸法安定性、耐薬品性（ひび割れ防止）及び／又は熱分解性に優れたポリイミドを得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明は、芳香族テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、トルエン又はキシレンを含有する極性溶媒中で触媒の存在下、加熱して縮合させることを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、上記本発明の方法により、ポリイミドオリゴマーを生成させ、次いで、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させることを含む、逐次反応による共重合架橋ポリイミド組成物の製造方法を提供する。さらに、本発明は、上記本発明の方法により製造したポリイミド組成物に、さらにテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを加えて混合し縮合させることを含む架橋ポリイミド組成物の製造方法を提供する。さらに本発明は、上記本発明の方法において芳香族テトラアミンを含まない方法により製造された線状ポリイミド組成物中において、上記本発明の方法を行うことを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法を提供する。さらに、本発明は、上記本発明の方法により製造された架橋ポリイミド組成物を提供する。さらに、本発明は、上記本発明の組成物中に光酸発生剤をさらに含む、感光性架橋ポリイミド組成物の溶液を基体上にキャストして60～90℃に加熱してフィルム状にした後、マスクを通して光照射した後、アルカリ溶液でエッチングをしてポジ型画像を形成することを含む、パターン化ポリイミドフィルムの製造方法を提供する。さらに、本発明は、該方法により製造されたパターン化ポリイミドフィルムを提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

上記の通り、本発明の架橋ポリイミド組成物の製造方法では、芳香族テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを反応させる。

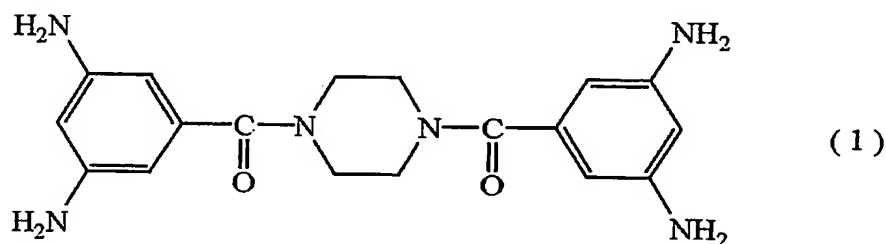
【0008】

本発明の方法に用いられる芳香族テトラアミンは、芳香族環を含むテトラアミンであれば架橋構造及び大環化構造（後述）を形成することができるので何ら限定されないが、本発明の効果をより優れたものとする観点から、1個ないし3個のベンゼン環を含むテトラアミンが好ましく、特に、2個のベンゼン環を含むテトラアミンが好ましい。また、基本骨格に対して、4つのアミノ基が左右及び上

下対称（化学式に記載した場合に、いずれかの方向から見て左右及び上下対称になる）に付いているテトラミン（以下、「H型テトラアミン」ということがある）が好ましく、下記構造式(1)で示される1,4-ビス(3,5-ジアミノベンゾイル)-ピペラジン（以下、「BDP」と呼ぶことがある）が最も好ましい。なお、BDPは、N-メチルピロリドン(NMP)中で、3,5-ジアミノ安息香酸とピペラジンとを反応させる公知の方法により製造することができる。

【0009】

【化1】



【0010】

なお、芳香族テトラアミンは、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0011】

本発明の方法に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物は、特に限定されるものではなく、公知のポリイミドの製造に用いられているいずれのテトラカルボン酸ジ無水物であってもよい。好ましい例として、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ピロメリット酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）プロパンニ無水物、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス(1,2-ベンゼンジカルボン酸無水物、ビス（カルボキシフェニル）スルホンニ無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテルニ無水物、チオフェンテトラカルボン酸ジ無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物等の芳香族酸ジ無水物、又は、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物等をあげることができる。テトラカルボン酸ジ無水物は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0012】

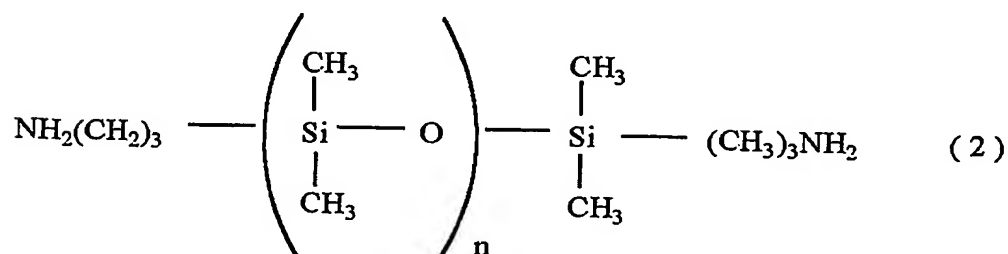
本発明の方法に用いられる芳香族ジアミンは、特に限定されるものではなく、公知のポリイミドの製造に用いられているいずれの芳香族ジアミンであってもよい。好ましい例として、1,4-ベンゼンジアミン、1,3-ベンゼンジアミン、2,4-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-アミノ-3,3'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル、4,4'-メチレンビス(ベンゼンアミン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以後m-DADEという)、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチリジン-4,4'-ビス(ベンゼンアミン)、3,5-ジアミノ安息香酸、2,6-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、2,2-ビス(4(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(m-TPEという)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDAという)が用いられる。芳香族ジアミンは、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0013】

更に、ジアミノシロキサンも使用することができる。「ジアミノシロキサン」は、ポリイミドの主鎖を構成する部分が、シロキサン構造から成るジアミンを意味する。シロキサン構造のケイ素原子の数は、1～50程度が好ましい。シロキサン構造中の各ケイ素原子は、1又は2個の低級(C₁-C₆)アルキル基及び/又は低級(C₁-C₆)アルコキシ基で置換されていてもよい。好ましい具体例として、下記構造式(2)で示すものを挙げることができる。

【0014】

【化2】



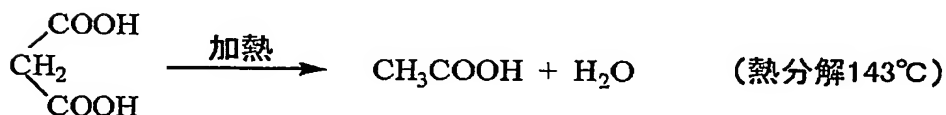
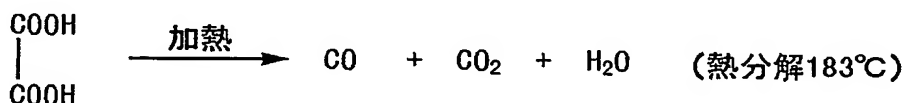
(式中、 n は1～49)

【0015】

本発明の方法に用いられる触媒としては、酸-塩基二成分触媒を好ましく用いることができる。酸によりイミド化反応が触媒され、塩基の存在により酸は容易に溶媒に溶ける。酸としては、200℃程度に加熱することにより容易に熱分解又は気化して飛散するものが好ましく、好ましい具体例として、シュウ酸、マロン酸、ギ酸、ピルビン酸及びクロトン酸を挙げることができる。例えば、シュウ酸及びマロン酸は、加熱するとそれぞれ以下のように熱分解して飛散する。200℃程度に加熱することにより容易に熱分解又は気化して飛散する酸は、成形時の過熱により飛散させて成形物から除去することができるので好ましい。これらの酸は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0016】

【化3】

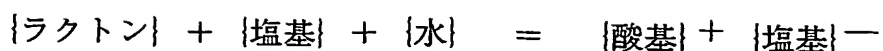


【0017】

酸-塩基二成分触媒の塩基としては、酸触媒を溶媒に溶かすことができる塩基であれば特に限定されないが、ピリジン及びメチルモルフォリンのような複素環式アミンが好ましい。塩基は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0018】

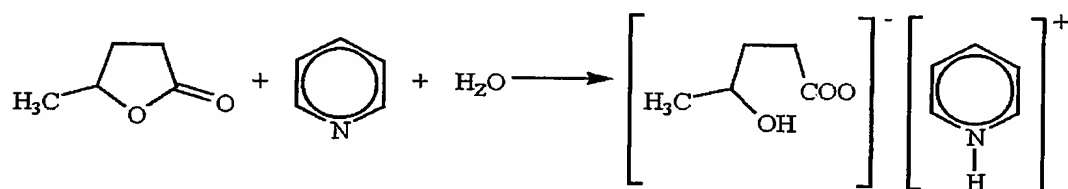
また、化学反応により酸を生じる、ラクトン-塩基二成分触媒も好ましく用いることができる。ラクトンと塩基と水との次の平衡反応を利用した触媒系を用いて行なうことができる。



この $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}-$ 系を触媒として、 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ に加熱してポリイミド溶液を得ることができる。イミド化反応により生成する水は、反応溶媒であるトルエン又はキシレンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}-$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま基材フィルム上に塗布することができる。ここで、ラクトンとしては、 γ -バレロラクトンが好ましく、塩基としては、ピリジン及びメチルモルフォリンのような複素環式アミンが好ましい。なお、例として、 γ -バレロラクトンとピリジンの反応を下記に示す。

【0019】

【化4】



【0020】

上記した二成分触媒の酸又はラクトンの添加量は、特に限定されないが、反応開始時における酸又はラクトンの濃度はテトラカルボン酸ジ無水物の濃度に対して5～30モル%、好ましくは5～20モル%程度であり、塩基の濃度は酸又はラクトンに対して100～200モル%程度が好ましい。

【0021】

反応に用いる溶媒は、トルエン又はキシレンを含む極性溶媒である。トルエン又はキシレンを含むことにより、イミド化により生じる水を、トルエン又はキシレンと共沸させて反応系外に除くことができる。なお、トルエンとキシレンを混合して用いることも可能である。極性溶媒は、特に限定されないが、好ましい例として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等を挙げるこ

ができる。これらの溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いることも可能である。

【0022】

上記イミド化反応に供するテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族アミン（ジアミン及びテトラアミン）との混合比率（酸／アミン）は、モル比で1.05～0.95程度が好ましい。また、反応開始時における反応混合物全体中のテトラカルボン酸ジ無水物の濃度は4～16重量％程度が好ましく、酸又はラク톤の濃度は0.2～0.6重量％程度が好ましく、塩基の濃度は0.3～0.9重量％程度が好ましく、トルエン又はキシレンの濃度は6～15重量％程度が好ましい。また、反応時間は特に限定されず、製造しようとするポリイミドの分子量等により異なるが、通常3～15時間程度である。また、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、160℃～200℃が好ましい。なお、上記のように酸を触媒として用いる場合には、反応温度は、酸の熱分解温度又は気化温度よりも低くすることが好ましい。

【0023】

上記の反応により、テトラカルボン酸ジ無水物とアミン成分（ジアミン及びテトラアミン）が直接イミド化反応してポリイミドが生成される。そして、芳香族テトラアミンが架橋剤として機能することにより、架橋ポリイミドが形成される。また、この架橋により、大きな環化構造が形成されるものと考えられる。これらの架橋、大環化構造により、本発明の製造方法により製造されるポリイミドは、公知の線状ポリイミドよりも優れた接着性、寸法安定性、耐薬品性（ひび割れ防止）及び／又は熱分解性を与える。なお、架橋、大環化構造の形成は、後述する逐次反応により合成する共重合体の製造方法の説明において説明する。

【0024】

本発明の製造方法により製造されるポリイミドは、ホモポリマー（テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンがそれぞれ1種類）であってもよいし、共重合体であってもよい。特に、複数の所望のテトラカルボン酸ジ無水物及び／又は複数の所望の芳香族ジアミンを用いて、逐次反応により共重合体とすることにより、接着性や寸法安定性の付与、低誘電率化等の任意の所望の性質又は機能をポリ

イミドに付与することができるので好ましい。したがって、本発明の好ましい1態様では、逐次反応により共重合ポリイミドが製造される(以下、逐次反応により製造される共重合ポリイミドを便宜的に「逐次合成共重合ポリイミド」と呼ぶことがある)。

【0025】

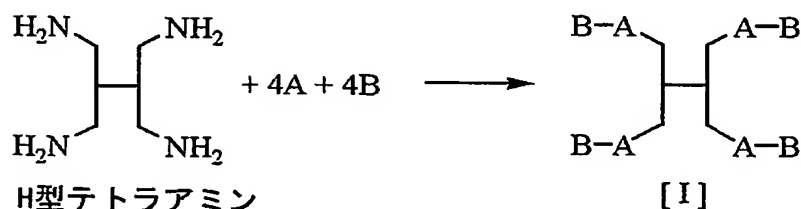
逐次合成共重合ポリイミドを製造する場合には、先ず、上記方法により、芳香族テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物(A)及び芳香族ジアミン(B)を反応させてイミドオリゴマーを生成させる。なお、イミドオリゴマーは、上記方法において、反応時間を、通常、60～120分間程度、好ましくは60～90分間程度とすることにより生成させることができる。次いで、テトラカルボン酸ジ無水物(A₁)及び芳香族ジアミン(B₁)を加えてさらに反応させる。このような逐次反応により、逐次合成共重合体が形成される。なお、所望により、さらに第3のテトラカルボン酸ジ無水物(A₂)及び芳香族ジアミン(B₂)を加えて反応させてもよい。さらに第4以降のテトラカルボン酸ジ無水物及び／又は芳香族ジアミンを添加することも可能である。最終的には、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族アミンは、1:0.95～1.05のモル比で用いることが好ましい。添加順及び添加量を規制して逐次反応を行うことにより、所望の高分子量の逐次合成共重合ポリイミドを生成させることができる。

【0026】

イミドオリゴマーの形成について例を挙げて説明する。1モルのH型テトラアミンと4モルのテトラカルボン酸ジ無水物及び4モルの芳香族ジアミンとを下記反応式に示すように反応させると、イミドオリゴマー[I]が生成する。

【0027】

【化5】



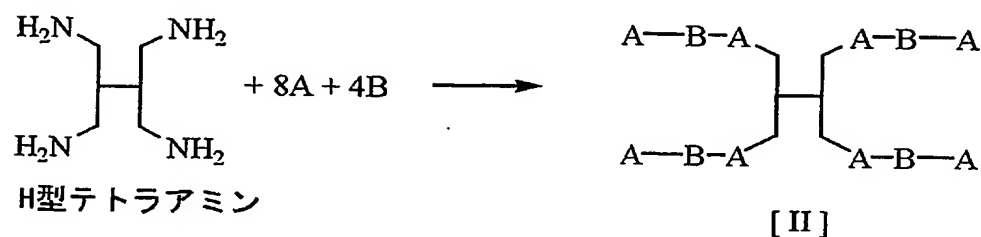
(ただし、式中、Aはテトラカルボン酸ジ無水物、Bは芳香族ジアミンを示す)

【0028】

また、H型アミン 1 モルと 8 モルのテトラカルボン酸ジ無水物と 4 モルの芳香族ジアミンとを下記反応式に示すように反応させると、イミドオリゴマー[II]が生成する。

【0029】

【化6】



(ただし、式中、Aはテトラカルボン酸ジ無水物、Bは芳香族ジアミンを示す)

【0030】

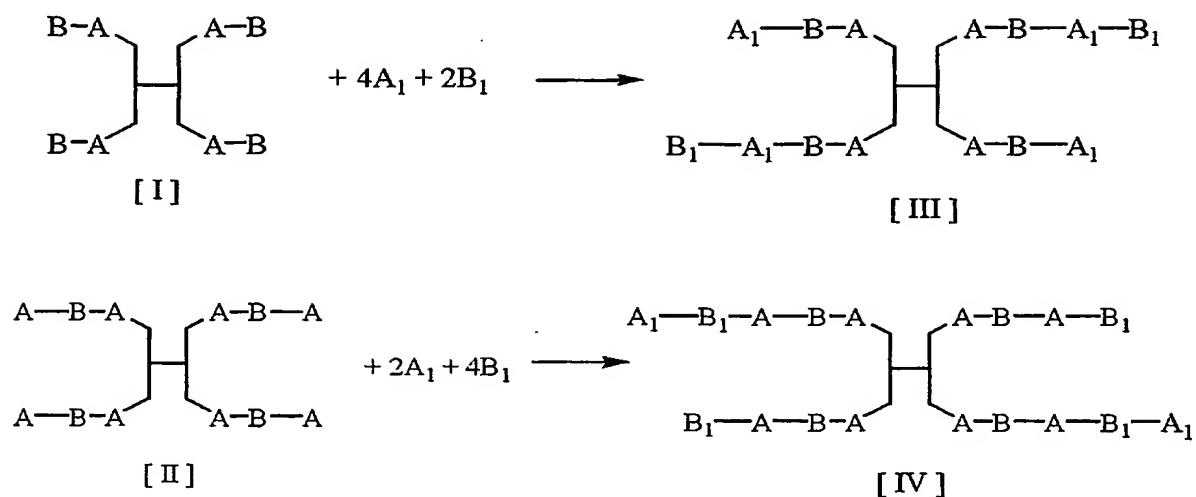
イミドオリゴマー[I]又は[II]の生成に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンは、何ら限定されないが、有効なテトラカルボン酸ジ無水物の好ましい例として、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物(BPDAという)、ピロメリット酸ジ無水物(PMDAという)及びビス(ジカルボキシフェニル)エーテル(ODPAという)を挙げることができる。また、イミドオリゴマー[I]又は[II]の生成に有効な芳香族ジアミンの好ましい例として、ジアミノトルエン(DATという)、ジアミノジフェニルエーテル(DADEという)、9,9-(4-アミノフェニル)フルオレン(FDAという)及びビス(4-アミノフェノキシ)-1,3-ベンゼン(mTPEという)を挙げることができる。

【0031】

次に、生成されたイミドオリゴマー[I]又は[II]と、逐次反応によって、更に第2のテトラカルボン酸ジ無水物(A₁)と第2の芳香族ジアミン(B₁)とを反応させると、下記のように共重合中間体[III]又は[IV]が形成される。

【0032】

【化7】

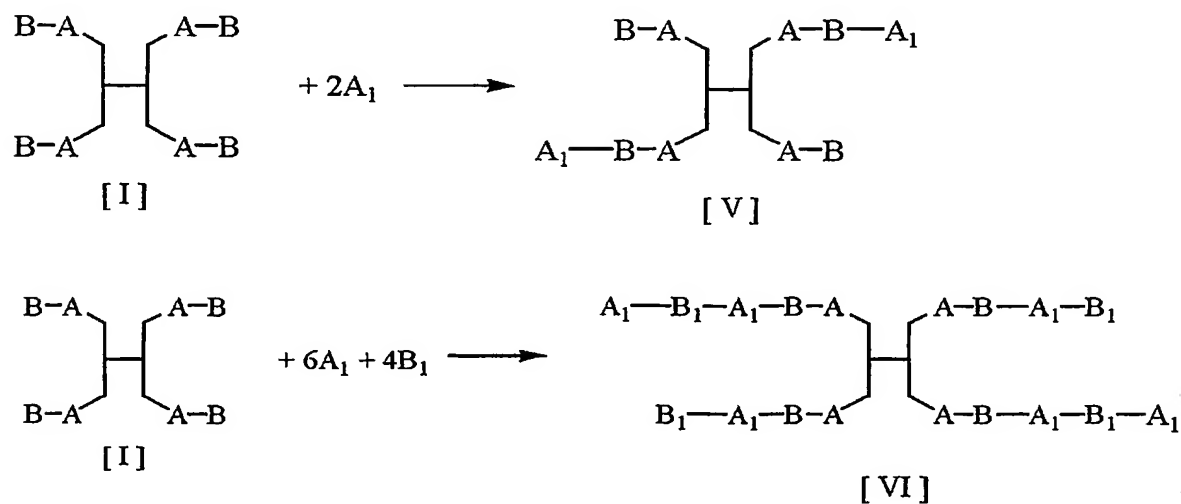


【0033】

上記は基本的な反応であるが、この変形として、例えば下記のような共重合中間体[V]又は[VI]を生成させてもよい。

【0034】

【化8】



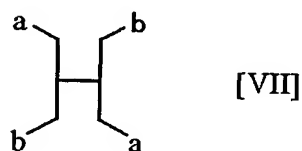
【0035】

上記のように、1モルのH型テトラアミンに対して反応させる、テトラカルボン酸ジ無水物のモル数と、芳香族ジアミンのモル数に2モルの差を設けることにより、共重合中間体の4つの末端のうち、2つをテトラカルボン酸ジ無水物残基に、2つを芳香族ジアミン残基にすることができる。共重合中間体[III]ないし[VI]

のような、4つの末端のうち、2つがテトラカルボン酸ジ無水物残基で、2つが芳香族ジアミン残基である共重合体中間体を、便宜的に下記式[VII]で表す。

【0036】

【化9】



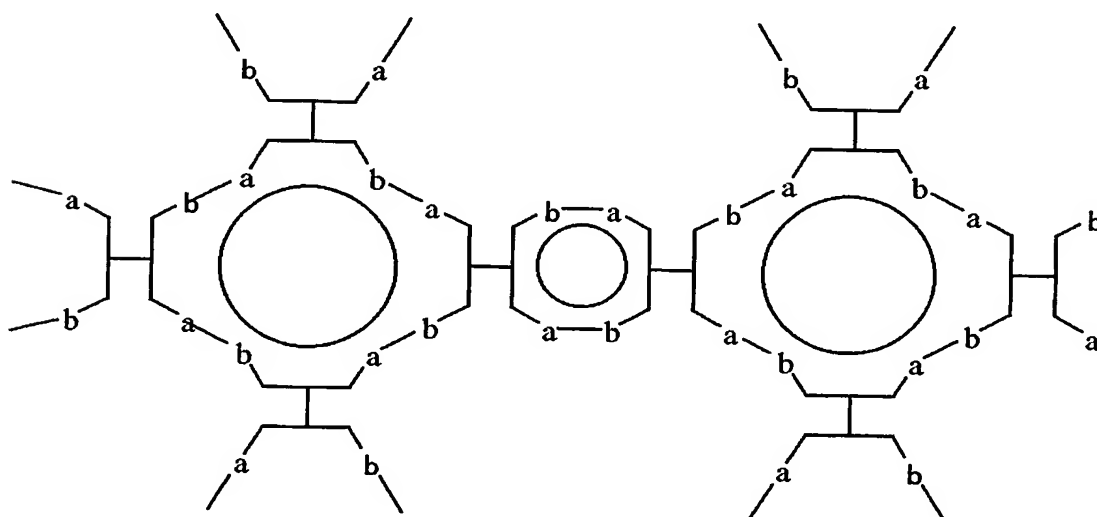
(ただし、式中、aは末端のテトラカルボン酸ジ無水物残基、bは末端の芳香族ジアミン残基を表す)

【0037】

次いで、このような共重合中間体同士が次のように反応して、架橋構造が形成され、架橋共重合ポリイミドが形成される。また、上記架橋構造の形成に伴い、下記反応式に示すように、大環化構造が形成されることが考えられる。下記のような環状構造を、「大環化」構造と呼んでいるのは、ベンゼン環やピペラジン環のような、モノマー化合物自体に含まれる環状構造と区別するためである。

【0038】

【化10】



(ただし、式中の円は、形成された大環化構造の部分を強調するために記載したものであり、芳香環のような共鳴二重結合を示すものではない)

【0039】

上記イミドオリゴマーに、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを加えて逐次反応させることにより、上記した共重合中間体を経てこのような、架橋・大環化構造を形成させる反応の条件は、特に限定されないが、通常、160℃～200℃で3時間～15時間程度反応させることが好ましい。用いる触媒や反応溶媒は、上記の通りである。

【0040】

上記共重合中間体を経由して架橋・環化ポリイミドの生成は、分子量が大きくなるにつれ架橋と環化反応を併発して分子量分布が広がりを示し、 M_w/M_n の比が2を越して大きくなる。分子量分布曲線が単一の山の形から二つ以上の山を示すことがある。

【0041】

なお、架橋・大環化構造の形成を、一般式[VII]で示される共重合中間体を経由する共重合架橋ポリイミドを例に挙げて説明したが、ホモポリマーの場合や、1モルのイミドオリゴマーに添加するテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンのモル数が上記に例示したモル数と異なっている場合であっても、上記と同様なメカニズムにより、上記した架橋、大環化構造を少なくとも部分的に含むポリイミドが生成される。

【0042】

架橋・環化ポリイミドの溶液は、反応中は均一な溶液であるが、室温にすると通常、ゲルが析出する。再び100～180℃に加熱すると低粘度の溶液となる。室温で溶液状態のポリイミドにするためには、架橋・大環化ポリイミド溶液と線状ポリイミド溶液を混合して溶解すると室温で安定なポリイミド溶液となる。また、線状ポリイミドと混合することにより、室温で安定な液状組成物とすることができることの他にも、任意の線状ポリイミドの性質を少なくとも部分的に付与することができる。なお、線状ポリイミド溶液は、芳香族テトラミンを用いずに上記した本発明の製造方法を行うことにより製造することができ、このような線状ポリイミド溶液の製造方法自体は公知である（米国特許第5502143号）。この場合、混合溶液中の架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合比率は、特に限定されず、用いる架橋ポリイミド及び線状ポリイミドの性質並びに所望

する混合物の性質に応じて任意に選択することができるが、通常、モル比で 20 : 80 ~ 80 : 20 程度である。

【0043】

架橋ポリイミドと線状ポリイミドの混合物を含む組成物の製造方法として、上記した、機械的混合、すなわち、調製した架橋ポリイミド溶液と、線状ポリイミド溶液とを機械的に混合する方法（このようにして得られた組成物を便宜的に「機械的混合ポリイミド組成物」と呼ぶことがある）に加え、(1) 上記本発明の方法により製造した架橋ポリイミド組成物（上記共重合中間体の段階でもよい）に、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを加えて縮合反応を行う方法、及び(2) 線状ポリイミド組成物中で、上記本発明の製造方法を行い、架橋ポリイミドを生成させる方法がある。なお、このように縮合反応を一方のポリイミド組成物中で行って製造した、架橋ポリイミドと線状ポリイミドの両者を含む組成物を便宜的に「混合反応型ポリイミド組成物」と呼ぶことがある）。なお、機械的混合ポリイミド組成物は、不均質となる恐れがあり、以下に詳述する混合反応型ポリイミド組成物がより好ましい。

【0044】

(1) の方法では、後から添加したテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンは、互いに反応して線状ポリイミドを生じ、組成物は、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合物になる。もっとも、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとは絡み合っていると考えられる。この場合、後から添加するテトラカルボン酸ジ無水物の量は、任意に設定できるが、架橋ポリイミドと線状ポリイミドとの混合物は重量比にして通常、20 / 80 ~ 80 / 20 程度、好ましくは 25 / 75 ~ 60 / 40 程度である。なお、反応は、上記と同様、通常、160℃ ~ 200℃で3時間 ~ 10時間程度行うことが好ましい。

【0045】

(2) の方法では、線状ポリイミド組成物中で、芳香族テトラミンを用いる上記本発明の製造方法を行い、架橋ポリイミドを生成させる。この場合、線状ポリイミド組成物は、上記本発明の方法において芳香族テトラアミンを用いない方法（米国特許第 5502143 号）により製造することができる。線状ポリイミドの

分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量として2万5千～40万が好ましく、さらに好ましくは3万～20万である。架橋ポリイミドと線状ポリイミドとは絡み合っていると考えられる。反応条件は、上記と同様、通常、160℃～200℃で3時間～10時間程度が好ましい。また、添加する芳香族テトラアミンの量は、適宜選択できるが、通常、線状ポリイミドを構成するテトラカルボン酸ジ無水物（モノマー換算）1モルに対して8/1～12/1モル程度が適当である。

【0046】

なお、架橋ポリイミドと線状ポリイミドの混合物は、芳香族テトラアミンに対して、上記した逐次合成反応よりも過剰量のテトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを反応させることによって生じる。このようなものも本発明の範囲に含まれる。すなわち、上記本発明の製造方法により得られる組成物には、架橋されなかった線状ポリイミドを含むものも包含される。もっとも、所望の特性を的確に発現させるためには、上記のような逐次合成共重合体とすることが好ましい。

【0047】

二種のポリイミドの機械的混合ポリイミド溶液と、二種のポリイミドの混合反応型ポリイミド溶液とは、化学的、物理的特性に違いがある。二種の機械的混合ポリイミド、混合反応型ポリイミドも強いフィルム特性を示す。180℃で乾燥したポリイミドは、PCT試験（120℃飽和水蒸気中48時間）では合格しない。220℃で2時間以上加熱したポリイミドフィルムは、PCT試験に合格する。

【0048】

架橋ポリイミドは非結晶で密着性にすぐれ、寸法安定性が良い。架橋構造のため、ひび割れ等の耐薬品性が強く熱分解に抵抗する。引張り強度は強いが、引き裂きに弱い。高分子量の線状ポリイミド溶液中で架橋・環化ポリイミドの生成を行ったポリイミドからえられるポリイミドフィルムは、引張り強さ、引裂き強さも十分にあり、更に耐候性にすぐれる。これらの特性を利用して、多層基板、積層品、油送管の内部の保護、太陽電池用、表面保護膜として利用することができる。

る。

【0049】

本発明の架橋ポリイミドは、他の結晶性エンジニアリングプラスチックと混合して複合材料とすることができる。例えば、ナイロン、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド等である。また、極性溶媒に可溶のポリマー・・・ナイロン、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリウレタンと共溶した溶液にして、エンジニアリングプラスチックの改質をすることができる。

【0050】

本発明の組成物は、室温で安定なポリイミド溶液にすることにより加工が容易となり、スピンコート、流延法によるフィルム、多層基板、積層品等を容易に製造することができる。

【0051】

上記した、本発明の架橋ポリイミド組成物に光酸発生剤を配合することにより、感光性ポリイミド組成物にすることができる。光酸発生剤は、光を照射すると酸が発生する化合物であり、この酸によりポリイミドが溶解される。したがって、ポリイミドをフィルム状にし、所望のパターン形状を有するフォトリソマスクを介して選択露光すると、フィルムのパターニングを行うことができる。ポリイミド組成物に光酸発生剤を配合して感光性を付与する技術自体は既に本出願人が先に特許出願して公知となっており（W099/19771）、この技術を本発明の組成物にそのまま適用することができる。

【0052】

すなわち、光酸発生剤とは、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生する化合物である。酸の作用により、ポリイミドは分解されてアルカリ可溶性になるので、本発明で採用される光酸発生剤は特に限定されず、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生するいずれの化合物をも用いることができる。好ましい光酸発生剤として感光性キノンジアジド化合物及びオニウム塩を挙げることができる。

【0053】

感光性キノンジアジド化合物の好ましい例として、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンの低分子芳香族ヒドロキシ化合物、例えば 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン並びに 2-及び 4-メチルフェノール、4, 4'-ヒドロキシプロパンのエステルを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0054】

オニウム塩の好ましい例として、アリールジアゾニウム塩、例えば 4-(N-フェニル) アミノフェニルジアゾニウム塩、ジアリールハロニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、例えばビス {4-(ジフェニルスルホニオ) フェニル} スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモナートを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0055】

前記光酸発生剤を前記ポリイミドの重量に対し 10 から 50 重量%含むことが好ましい。

【0056】

本発明の感光性架橋ポリイミド組成物の溶液を基体上にキャストして 60～90℃に加熱してフィルム状にした後、マスクを通して光照射した後、アルカリ溶液でエッチングをしてポジ型画像を形成することにより、パターン化ポリイミドフィルムを得ることができる。通常、紫外線が用いられるが、高エネルギー放射線、例えば、X線または電子ビーム或いは超高圧水銀灯の高出力発振線等を使用することもできる。照射又は露光はマスクを介して行うが、放射線ビームを感光性ポリイミド層の表面に当てることもできる。普通、放射は、250—450 nm、好ましくは 300—400 nm の範囲における波長を発する紫外線ランプを用いて行われる。露光は単色、又は多色的な方法を用いても良い。市販で入手できる放射装置、例えば接触および層間露光器、走査投光型装置、またはウェハーステッパーを使用することが望ましい。

【0057】

露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。現像液として用いるアルカリとしては、特に限定されないが、アミノエタノールのようなアミノアルコール、メチルモルホリン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ジメチルアミノエタノール、水酸化テトラメチルアンモニウム等を挙げることができ、また、これらのアルカリの現像液中の濃度は、特に限定されないが、通常30～5重量%程度である。

【0058】

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1—10分間程度であり、噴霧現像処理では10—60秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

【0059】

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を用い、0.5—200ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

【0060】

【実施例】

以下、いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組合せによって、種々の特性のある重縮合ポリイミドがえられるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0061】

実施例の溶液の一部をジメチルホルムアミドに希釈し、高速液体クロマトグラフィ（東ソー製品）で分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量（M）、数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、Z平均分子量（ M_z ）を示す。ポリスチレン換算の分子量を示す。 M_w/M_n 、 M_z/M_n で分子量の分散状

態を示す。

【0062】

島津製作所製熱分析装置 G T A - 50 によって熱分析を行い、5%分解温度、10%分解温度、600℃における残存量(%)を示す。

【0063】

パーキンエルマー製の赤外線分析装置スペクトラルを用いて赤外線吸収スペクトルを示す。1785 cm^{-1} はイミド結合、1720 cm^{-1} は C=O 結合の存在を示す。

【0064】

合成例 BDPの合成

ステンレススチール製の碓型攪拌器をとりつけたガラス製のセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管をとりつけた。500 ml / 分で窒素ガスを通しながら、上記フラスコをシリコンオイル浴につけて、加熱、攪拌した。3,5-ジアミノ安息香酸(分子量152.15) 134 g (0.881モル)、ピペラジン(分子量86.14) 34.4 g (0.40モル)、N-メチルピロリドン(以後NMPという) 410 g、トルエン40 gを、2 Lの3つ口ガラス容器に入れて、窒素を通しながら攪拌した。シリコン浴につけて160℃、170 rpmで3時間30分間加熱攪拌した。ついで、NMP 100 gを加えて一夜放置すると、結晶が析出した。吸引ろ過しエタノールで洗い、ついで乾燥した。

収量137 g (Mw 364.4) (94%) m. p. [125-130℃]

NMRの図を図1に示す。

【0065】

実施例1

合成例に示した容器を使用した。

BDP(分子量364.39) 3.64 g (10ミリモル)、ピロメリット酸ジ無水物(分子量218.13) 8.73 g (40ミリモル)、2,4-ジアミノトルエン(分子量122.17) 4.88 g (40ミリモル)、 γ -バレロラクトン(分子量100.12) 0.8 g (8ミリモル)、ピリジン(分子量79.

10) 1.6 g (20ミリモル)、NMP 150 g、トルエン 30 g を 500 ml の 3 口フラスコ中に入れて、N₂ を通じながら攪拌した。シリコン浴につけて、175℃、170 rpm で 90 分間加熱攪拌した。30 分間空冷して、3, 4, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (以後 BTDA という) (分子量 322.13) 12.89 g (40ミリモル)、ビスー (3-アミノフェノキシ) - 4-フェルニル) スルホン (分子量 432.5) 8.65 g (20ミリモル)、NMP 173 g、トルエン 30 g を加えて、加熱、攪拌して反応した。

【0066】

シリコン浴中、1/2 液だけ浸して、170℃、175 rpm で 25 分加温すると均一液となった。ついで反応液をシリコン浴中に十分に浸して、170℃、180 rpm で 8 時間 55 分加熱攪拌した。反応中、トルエンと共に水が留去してトラップ中にたまった。反応 2 時間後にトルエン-水の留分を除去して加熱を続けた。反応液の一部をガラス板上にとり、90℃×30 分間乾燥器に入れて乾かすと、強いポリイミド膜が生成していた。10% NMP 溶液中のポリイミドが生成、一夜放置するとゲル状となった。

【0067】

この溶液の一部をジメチルホルムアミドに希釈し、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で分子量及び分子量分布を測定した。ポリスチレン換算の分子量は、最多分子量 (M) 25,600、数平均分子量 (M_n) 5,600、重量平均分子量 (M_w) 155,300、Z 平均分子量 (M_z) 765,600、M_w/M_n 27.8、M_z/M_n 137。GPC による分子量分布図を図 3 に示す。島津製作所製熱分析装置 TGA-50 を用いて熱分析を行った。5% 重量減 430℃、10% 重量減 517℃、600℃における残量 76% であった。熱分析の図を図 5 に示す。

【0068】

実施例 2

実施例 1 と同様の操作によって合成した。

BDP (分子量 364.39) 3.64 g (10ミリモル)、3, 4, 3', 4' -

ビスフェニルテトラカルボン酸ジ無水物（以後BPDAという）11.70g（40ミリモル）、3,5-ジアミノトルエン4.88g（40ミリモル）、バレロラクトン0.8g（8ミリモル）、ピリジン1.6g（20ミリモル）、NMP 150g、トルエン30gを加えて、N₂中撹拌した。シリコン浴につけて、180℃、170rpmで90分間反応し、オリゴマーを生成した。空冷30分、ついでゆっくり撹拌（130rpm）しながら、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテル無水物（ODPAという）（分子量312.22）3.64g（40ミリモル）、ビス-3-アミノフェノキシ-1,4-ベンゼン（mTPEという）（分子量292.3）5.85g（20ミリモル）、NMP 52g、トルエン20gを加えるとゲルが析出した。NMP 100gを加えて、175℃、130rpmで加熱撹拌すると溶液となった。170℃、175rpmで5時間25分加熱撹拌した。2時間後よりトルエン-水の共沸混合物は系外に除いた。この液の一部をとりガラス板上に流延し、90℃、30分間加熱すると、強いフィルムとなった。一夜放置すると、反応液はゲル状を呈した。9.5%濃度のポリイミド液を生成した。

【0069】

分子量及び分子量分布をGPCで測定、図4に分子量測定のGPCの図を示す。最多分子量（M）32,800、数平均分子量（M_n）9,000、重量平均分子量（M_w）50,800、Z平均分子量（M_z）135,000、M_w/M_n=5.61、M_z/M_n=15.1。熱量分析による測定で、5%重量減は401℃、10%重量減は509℃、600℃における残量は75%であった。赤外吸収スペクトルを図2に示す。

【0070】

実施例3

実施例1と同様に操作した。

BDP 3.64g（10ミリモル）、BPDA 11.76g（40ミリモル）、9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（FDAという）（分子量348.5）15.38g（40ミリモル）、バレロラクトン0.8g、ピリジン1.6g、NMP 200g、トルエン30gを加え、窒素気流中、180℃、18

0 rpmで60分間加熱攪拌した。室温で3時間攪拌し、ついでODPA（分子量310.22）12.40g（40ミリモル）、ビス（3-アミノ-4-セドロキシフェニル）スルホン（分子量280.27）5.61g（20ミリモル）、NMP 214g、トルエン50gを室温に加えた。反応液の1/2量をシリコン浴に浸して、180℃、130rpmで15分間加熱すると均一液となった。180℃、180rpmで24時間20分間加熱攪拌した。この液の一部をとりガラス板上に流延し、90℃、30分間加熱すると、強いフィルムであった。10%濃度ポリイミド溶液であった。一夜放置すると、ゲル状を呈した。

【0071】

反応液の一部をとりGPCによる分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量(M) 20,400、数平均分子量(M_n) 5,600、重量平均分子量(M_w) 19,600、Z平均分子量(M_z) 38,500、 $M_w/M_n=3.50$ 、 $M_z/M_n=6.87$ 。

熱分析を行った。5%重量減は391℃、10%重量減は483℃、600℃における残量は75%であった。

【0072】

実施例4

実施例1と同様に操作した。ステンレススチール製の碇型攪拌器をとりつけたガラス製の3つ口セパラブルフラスコに、25ml容量の水分分離トラップを備えた玉付冷却管をとりつけた。500ml/分のN₂ガスを流しながら、上記フラスコをシリコンオイル浴につけて、加熱、攪拌した。

【0073】

BDP 3.64g、BPDA 11.77g（40ミリモル）、ジアミノトルエン 8.0g（40ミリモル）、バレロラクトン 0.8g、ピリジン 1.6g、NMP 150g、トルエン 30gを加えて、180℃、175rpmで70分間加熱攪拌した。トルエン-水が共沸して水分分離器にたまった。これを除去した。空冷後、130rpmに攪拌しながら、ODPA（分子量310.23）18.6g（60ミリモル）、FDA 6.97g（20ミリモル）、mTPE 5.85g（20ミリモル）、NMP 52g、トルエン 20gを加えた。ゲルが析出するた

め、液の1/2を浸して、180℃、120rpm、20分で均一液となった。180℃、175rpmで9時間5分反応した。強いフィルムを生成した。10%濃度のポリイミド溶液であった。一夜放置すると、ゲル状を呈した。

【0074】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定。最多分子量(M) 26,800、数平均分子量(M_n) 5,900、重量平均分子量(M_w) 114,700、Z平均分子量(M_z) 604,000、M_w/M_n=19.6、M_z/M_n=103。熱分析を行った。5%減量は350℃、10%減量は492℃、600℃における残量は72%。

【0075】

実施例 5

実施例 4 に準じた。

BPDA 23.54 g (80ミリモル)、ジアミノトルエン 4.88 g (40ミリモル)、バレロラクトン 0.8 g、ピリジン 1.6 g、NMP 200 g、トルエン 30 gを加えて、180℃、170rpmで60分間加熱してイミドオリゴマーを生成した。空冷攪拌して、BDP 3.64 g (10ミリモル)、NMP 50 gを加えた。ビス(ジカルボキシフェニル)エーテルニ無水物(以後ODPAという) 6.21 g (20ミリモル)、mTPE 11.7 g (40ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 gを加えて、170℃、175rpmで5時間40分間加熱、攪拌した。液の一部をとりテストすると、強いフィルムが生成した。10%濃度のポリイミド溶液であった。一夜放置すると、ゲル状を呈した。

【0076】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量(M) 24,800、数平均分子量(M_n) 12,200、重量平均分子量(M_w) 24,400、Z平均分子量(M_z) 39,600、M_w/M_n=2.00、M_z/M_n=3.25。TGA-50による熱分析によって、5%減量は407℃、10%減量は525℃、600℃における残量は78%。

【0077】

実施例 6

実施例 4 に準じた。

BDP 7.28 g (20 ミリモル)、BPDA 23.54 g (80 ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル (分子量 200.2) 16.0 g (80 ミリモル)、シュウ酸無水物 (分子量 90.04) 0.9 g (10 ミリモル)、ピリジン (分子量 79.10) 3.2 g (40 ミリモル)、NMP 300 g、トルエン 50 g を加えた (シュウ酸は溶解し難いので、ピリジンと NMP とを加えて加温して溶解させて加えた)。180℃、175 rpm で 6 時間加熱、攪拌し、ポリイミドオリゴマーを生成した。1 時間空冷し、ODPA 24.82 g (40 ミリモル)、mTPE 11.70 g (20 ミリモル)、NMP 354 g、トルエン 30 g を加え、180℃、180 rpm で 6 時間加熱、攪拌した。10% のポリイミド溶液を得た。この液の一部をとりテストすると、強いフィルムを生成した。一夜放置すると、ゲル状を呈した。

【0078】

GPC による測定によって、最多分子量 (M) 33,500、数平均分子量 (M_n) 12,500、重量平均分子量 (M_w) 118,500、Z 平均分子量 (M_z) 486,900、 $M_w/M_n=9.47$ 、 $M_z/M_n=38.9$ 。
重量分析により、5% 減量は 332℃。

【0079】

実施例 7

実施例 4 に準じた。

BDP 3.64 g (10 ミリモル)、BPDA 11.77 g (40 ミリモル)、m-DADE 8.0 g (40 ミリモル)、バレロラクトン 0.8 g、ピリジン 1.6 g、NMP 150 g、トルエン 30 g を加えて、180℃、165 rpm で 6 時間加熱、攪拌した。60 分間空冷して、ジアミノシロキサン (信越化学製、アミン当量 425) 17.0 g (20 ミリモル)、トルエン 60 g を加えて攪拌した。ついで ODPA 12.41 g (40 ミリモル)、NMP 133 g を加えて攪拌した。ゲル状を呈したので、180℃、70 rpm、20 分間加熱して液状にした。180℃、165 rpm で 6 時間 45 分間反応した。液の一部をとりテストすると、フィルムが生成した。ガラス板上、90℃、1 時間で加熱してガラ

スよりフィルムをはぎとり、鉄枠にピンでとめて、180℃、2時間乾燥した。更に、220℃、2時間乾燥して強いフィルムを得た。(ガラス板上、180℃に加熱すると、ポリイミドフィルムは剥離しない。180℃加熱のフィルムはPCTテストに不合格であり、220℃、2時間加熱したフィルムはPCTテスト(120℃、24時間)でもフィルム状を示し合格。

【0080】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量(M) 13,200、数平均分子量(M_n) 8,150、重量平均分子量(M_w) 22,600、Z平均分子量(M_z) 31,700、M_w/M_n=1.55、M_z/M_n=1.79。熱分析により、5%減量は461℃、10%減量は482℃、600℃での残量は76%。

【0081】

参考例1 線状ポリイミドの合成

実施例4に準じた。

BPDA 41.19 g (140ミリモル)、FDA 73.1 g (210ミリモル)、バレロラクトン 3.5 g (35ミリモル)、ピリジン 6.3 g (79ミリモル)、NMP 400 g、トルエン 53 gを加えて、180℃、170 rpmで60分間反応してイミドオリゴマーにした。空冷して、BPDA 41.19 g (140ミリモル)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン(分子量280.27) 19.62 g (70ミリモル)、NMP 336 g、トルエン 20 gを加えて、オイルバス中加熱攪拌して溶液にした。180℃、170 rpmで4時間10分間反応した。17%濃度のポリイミド溶液を得た。一夜放置しても、ポリイミドは溶液であった。

【0082】

GPC測定により、最多分子量(M) 43,400、数平均分子量(M_n) 21,200、重量平均分子量(M_w) 47,800、Z平均分子量(M_z) 82,600、M_w/M_n=2.25、M_z/M_n=3.89。

【0083】

参考例9 線状ポリイミドの合成

ODPA 62.044 g (200ミリモル)、ジアミノトルエン12.22 g (100ミリモル)、バレロラクトン3 g、ピリジン4.8 g、NMP 300 g、トルエン50 gを加えて、180℃、165 rpmで60分間反応してイミドオリゴマーとした。空冷して、これにBPDA 29.42 g (100ミリモル)、FDA 69.60 g (200ミリモル)、NMP 550 g、トルエン50 gを加え、175℃、170 rpmで4時間20分間反応、攪拌した。反応終了後、NMP 70 gを追加した。15%のポリイミド溶液となった。

【0084】

GPCによる分子量及び分子量分布の測定では、最多分子量(M) 71,900、数平均分子量(M_n) 28,400、重量平均分子量(M_w) 75,800、Z平均分子量(M_z) 132,300、 $M_w/M_n=2.66$ 、 $M_z/M_n=4.65$ 。熱量分析の結果、5%減量は518℃、10%減量は552℃、600℃の残量は殆どなし。TG-GTAの図を図6に示す。

【0085】

実施例8 混合重合

参考例1の線状ポリイミド溶液210 g (ポリイミド35.7 g含有) 中で、実施例2の反応を行った。すなわち、BDP 3.64 g、ジアミノトルエン4.88 g、BPDA 11.77 g、シュウ酸0.45 g (5ミリモル)、ピリジン1.6 g (20ミリモル)、NMP 150 g、トルエン30 gを加え、180℃、180 rpmで60分間反応し、30分室温にした。ついでODPA 12.41 g、mTPE 5.85 g、NMP 150 g、トルエン20 gを加え、180℃、175 rpmにて4時間25分間反応した。均一溶液であり、一夜放置しても室温で安定な溶液を保った。

【0086】

分子量及び分子量分布の測定により、最多分子量(M) 97,400、数平均分子量(M_n) 13,000、重量平均分子量(M_w) 65,300、Z平均分子量(M_z) 151,100、 $M_w/M_n=5.0$ 、 $M_z/M_n=11.6$ 。TG-GTA測定の結果、5%減量は465℃、10%減量は548℃であり、600℃における残存量は86%であった。

【0087】

実施例9 混合重合

実施例2のポリイミド溶液175g(30gポリイミドを含有)中で、参考例1の反応を行った。すなわち、実施例2の10%ポリイミド溶液中に、BPDA 8.23g、FDA 14.63g、シュウ酸0.45g、ピリジン1.6g、NMP 150g、トルエン40gを加えた。180℃、130rpmでゆっくり攪拌すると約10分で溶液となった。180℃、155rpmで60分間反応した。30分間空冷して、BPDA 8.23g、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン3.92g、NMP 150g、トルエン20gを加え、180℃、170rpmで4時間25分間反応した。反応液を一夜放置しても、室温で安定なポリイミド溶液であった。

【0088】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定。最多分子量(M) 80,200、数平均分子量(M_n) 27,800、重量平均分子量(M_w) 96,400、Z平均分子量(M_z) 195,700、M_w/M_n=3.47、M_z/M_n=7.05。TGの測定の結果、5%減量は424℃、10%減量は528℃であり、600℃の残量は83%であった。

【0089】

実施例10 混合重合

実施例6の10%ポリイミド溶液200g(ポリイミド含量20g)中に、BDP 2.28g、ピロメリット酸ジ無水物5.46g、ジアミノトルエン3.65g、シュウ酸0.5g、ピリジン1.0g、NMP 94g、トルエン40gを加え、180℃に加温してとかす。ついで180℃、175rpmで75分間反応した。室温に30分冷やして、BPDA 7.36g、mTPE 3.65g、NMP 86g、トルエン20gを加えて、180℃、160rpmで6時間45分間反応した。一夜放置すると、ゲル状を示した。この溶液からポリイミドフィルムがえられた。

【0090】

GPCによる分子量及び分子量分布の測定をした。最多分子量(M) 30,9

00、数平均分子量 (M_n) 11,600、重量平均分子量 (M_w) 74,700、Z平均分子量 (M_z) 223,100、 $M_w/M_n=6.43$ 、 $M_z/M_n=19.2$ 。

【0091】

参考例3 混合反応

参考例1の15%ポリイミド溶液200g(ポリイミド含量30g)中で、参考例2のイミド化反応を行った。線状ポリイミドの混合反応であった。すなわち、参考例1のポリイミド200gに、ODPA11.48g、ジアミノトルエン2.26g、シュウ酸0.4g、ピリジン0.8g、NMP56g、トルエン40gを加えた。180℃、170rpmにて70分間反応した。30分間空冷して、BPDA5.44g、FDA12.88g、NMP65g、トルエン20gを加えた。180℃、160rpmで5時間30分間反応した。強いポリイミドフィルムがえられた。室温に放置すると、安定なポリイミド溶液であった。

【0092】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量 (M) 63,500、数平均分子量 (M_n) 19,100、重量平均分子量 (M_w) 62,000、Z平均分子量 (M_z) 110,700、 $M_w/M_n=3.25$ 、 $M_z/M_n=5.80$ 。熱分析を行った。5%減量は440℃、10%減量は550℃、600℃における残存量は85%であった。

【0093】

実施例11 混合反応

実施例3の10%ポリイミド140g(ポリイミド含量14g)中で、参考例2のイミド化反応を行った。すなわち、ODPA7.63g、ジアミノトルエン1.50g、シュウ酸0.45g、ピリジン1.6g、NMP100g、トルエン40gを加え、180℃、165rpmにて60分間反応した。室温に冷やし、BPDA3.62g、FDA8.56g、NMP100g、トルエン30gを加え、180℃、165rpmで6時間45分間反応した。反応物を一夜放置すると、ゲル状を示した。

【0094】

分子量、分子量分布を測定した。最多分子量 (M) 27,600、数平均分子量 (M_n) 13,300、重量平均分子量 (M_w) 53,100、Z平均分子量 (M_z) 143,300、 $M_w/M_n=3.47$ 、 $M_z/M_n=9.35$ 。熱分析を行った。5%減量は418℃、10%減量は545℃。

【0095】

実施例12 混合反応

実施例7のジアミノシラン含有15%ポリイミド溶液100g (ポリイミド含量15g) 中で、参考例2の反応を行った。すなわち、ODPA 6.02g、ジアミノトルエン1.22g、バレロラクトン0.4g、ピリジン0.8g、NMP 30g、トルエン30gを加えて、180℃、170rpmで60分間反応した。60分間空冷して、BPDA 2.94g、FDA 6.96g、NMP 35g、トルエン30gを加え、半浴にして10分間加熱すると均一液となった。180℃、165rpmで4時間25分反応した。室温に一夜放置しても安定な均一液であり、強いポリイミドフィルムを生成していた。

【0096】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定。最多分子量 (M) 25,900、数平均分子量 (M_n) 14,000、重量平均分子量 (M_w) 28,700、Z平均分子量 (M_z) 68,600、 $M_w/M_n=2.06$ 、 $M_z/M_n=4.92$ 。熱分析によると、5%減量は445℃、10%減量は501℃であり、600℃での残存量は82%。

【0097】

実施例13

参考例2の15%ポリイミド溶液100g (ポリイミド15g含有) 中で、実施例7を行った。すなわち、BDP 1.21g、BPDA 3.92g、m-DAD E 2.67g、バレロラクトン0.4g、ピリジン0.8g、NMP 50g、トルエン30gを加え、180℃、100rpmで10分間加温、攪拌させて、180℃、170rpmで60分間反応した。10分間空冷して、ジリコンジアミン (アミン価425) 5.7g、トルエン30gを加え、ついでODPA 4.14g、NMP 50gを加えた。半浴で160rpmで10分間加熱すると均一液

となった。180℃、160rpmで4時間25分間反応した。一夜放置しても均一なポリイミド溶液であった。

【0098】

GPCによる分子量及び分子量分布を測定した。最多分子量(M) 33,300、数平均分子量(M_n) 17,700、重量平均分子量(M_w) 52,100、Z平均分子量(M_z) 114,100、M_w/M_n=2.94、M_z/M_n=6.44。熱分析によると、5%の減量は450℃、10%の減量は487℃であり、600℃での残存量は76%。

【0099】

実施例 14

実施例 9～13の二種ポリイミドの混合反応系と比較のため、2種のポリイミドを等量ずつ攪拌によって混合した。室温で安定な溶液状態を示した。重量平均分子量(M_w)、分布(M_w/M_n)及び熱分析の結果を下記表1に対比して示す。

【0100】

【表1】

表1

攪拌混合系		混合反応系				
Mw Mw/Mn	混合系 *	実施例	Mw Mw/Mn	熱分析		
				5%分解 ℃	10%分 解 ℃	600℃での残 量%
—	例8 + 例2	8	65,300 5.0	465	548	86
70,200 2.26	例2 + 例8	9	96,400 3.47	424	528	83
74,600 2.75	例6	10	74,700 6.43			
109,200 1.86	例8 + 例9	参考例 3	62,000 3.2	440	550	85
46,600 2.11	例3 + 例9	11	53,000 27	418	545	
35,900 1.92	例7 + 例9	12	29,600 1.72	445	501	82
—	例9 + 例7	13	52,000 2.19	450	487	76
36,200 1.86	例6 + 例9					

* ポリイミド含量が同じ2種のポリイミド溶液を攪拌混合した。

【0101】

混合反応のポリイミドと機械的混合のポリイミドの特性が異なる。特に混合反応ポリイミドの分子量分布Mw/Mnが大きくなる。ポリイミドのPCTテストでは、180℃、2時間乾燥したポリイミドは、120℃、24時間で分解しているが、220℃、2時間乾燥したポリイミドは、120℃、24時間でも安定

であった。架橋ポリイミド同士の混合では、ポリイミドの性質の改良は小さい。線状ポリイミド中で架橋反応によるポリイミドは、フィルムの強さその他にすぐれる。混合ポリイミドも改質される。架橋反応ポリイミド中での線状ポリイミドの反応では、分子量の上昇が小さい。

【0102】

実施例 15 ポリイミドの感光実験

実施例 9 でえられたポリイミド溶液 (10%) に、ポリイミドに対して 20% のナフトキノシジアジド PC-5 を添加した。シリコンウェハー上に KBM-903 (信越化学社製アミノシランカップリング剤) をスピコートした (1000 rpm × 20 秒、ついで 1500 rpm で 20 秒)。ついで 10 分間 90℃ で焼成した。この上に感光剤 PC-5 を含有するポリイミド溶液をスピコートした。1000 rpm で 20 秒、5000 rpm で 20 秒。えられたポリイミド膜の厚みは 1.88 μm であった。感光性塗布膜の上にポジ型フォトマスク用のテストパターンをおき、2 kw 超高圧水銀灯照射装置で 380 mJ 照射した。塗布膜を A₀ 現像液 (アミノエタノール : NMP : 水 = 1 : 1 : 1) 中、7 分間現像した後、脱イオン交換水で水洗し、赤外線乾燥器中で 90℃ 30 分、200℃ で 30 分間乾燥した後、解像度を観察した。3 μm のラインアンドスペースのシャープなポジ型画像が確認された。

【0103】

実施例 16 感光性ポリイミドテスト

実施例 10 でえられたポリイミドに、ナフトキノシジアジド PC-5 をポリイミドに対し 20% 添加した。シリコンウェハー上に KBM-903 (信越化学社製アミノシランカップリング剤) を 1500 rpm でコートして、90℃ で焼成 10 分間。この上にポリイミド溶液を 1000 rpm × 20 秒、5500 rpm × 20 秒、スピコートし、赤外線乾燥器中で 90℃、10 分プリベークした。膜厚は 0.94 μm であった。この上にポジ型フォトマスク用のテストパターンをおき、実施例 15 と同様に処理した。現像液中 9 分間浸漬して、3 μm のポジ型線像が確認された。

【0104】

【発明の効果】

本発明の方法により製造された組成物中の架橋ポリイミドは、非結晶ポリイミドで密着性、寸法安定性、高い熱分解への抵抗にすぐれ、耐候性、耐薬品性（ひび割れ防止）にすぐれている。フィルム、積層品、多層フレキシブル基板、表面保護膜、太陽電池、油送管の内部保護（ひび割れ防止）等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

ビスー（3,4-ジアミノベンゾイル）-ピペラジンのNMR

【図 2】

実施例 4 の i r スペクトル

【図 3】

実施例 1 の分子量分布曲線

【図 4】

実施例 2 の分子量分布曲線

【図 5】

実施例 1 の T G - G T A 曲線

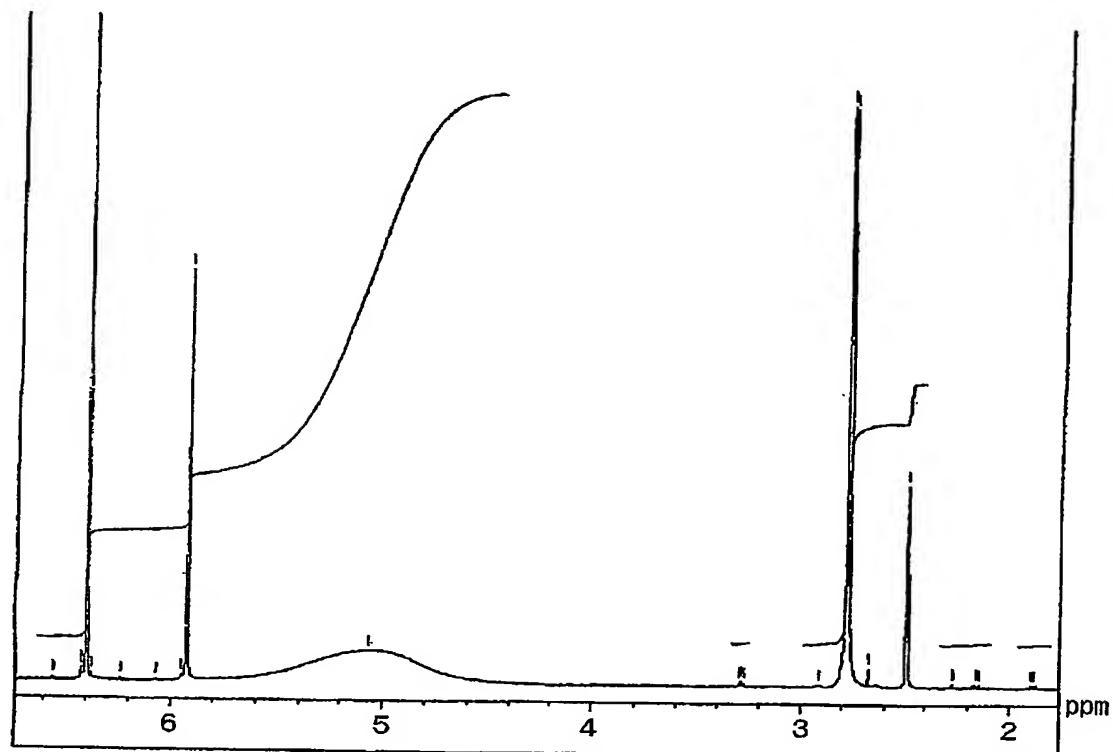
【図 6】

参考例 2 の T G - G T A 曲線

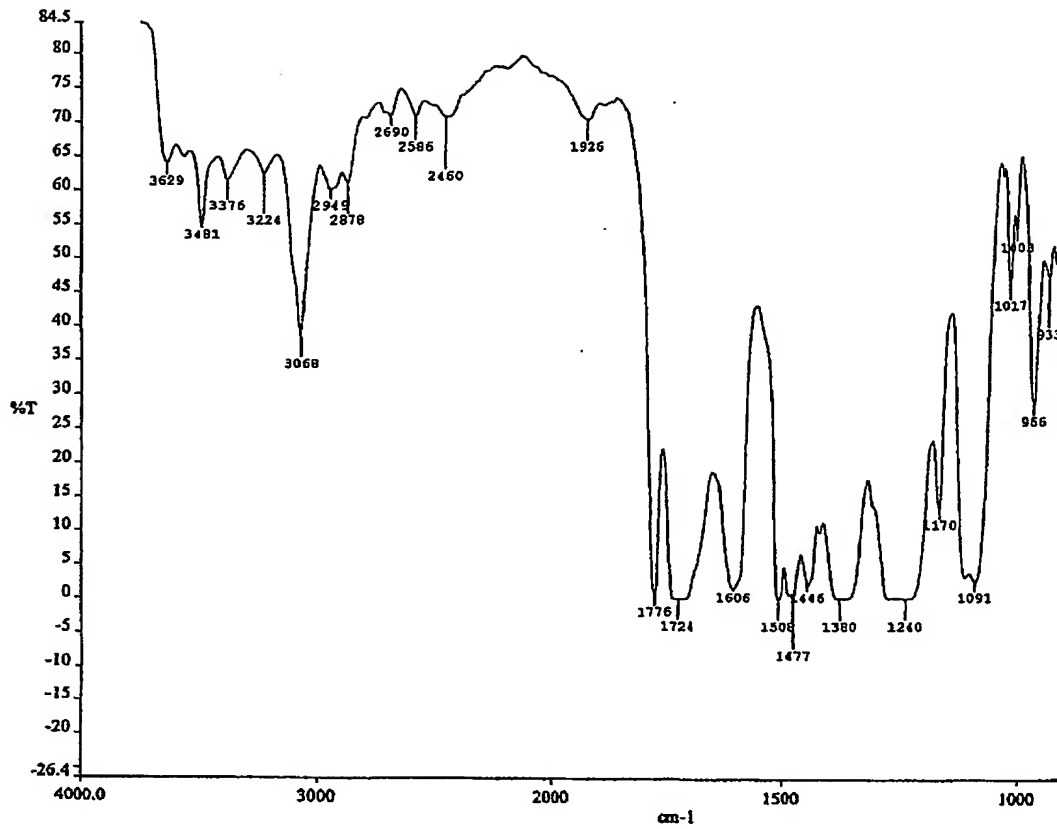
【書類名】

図面

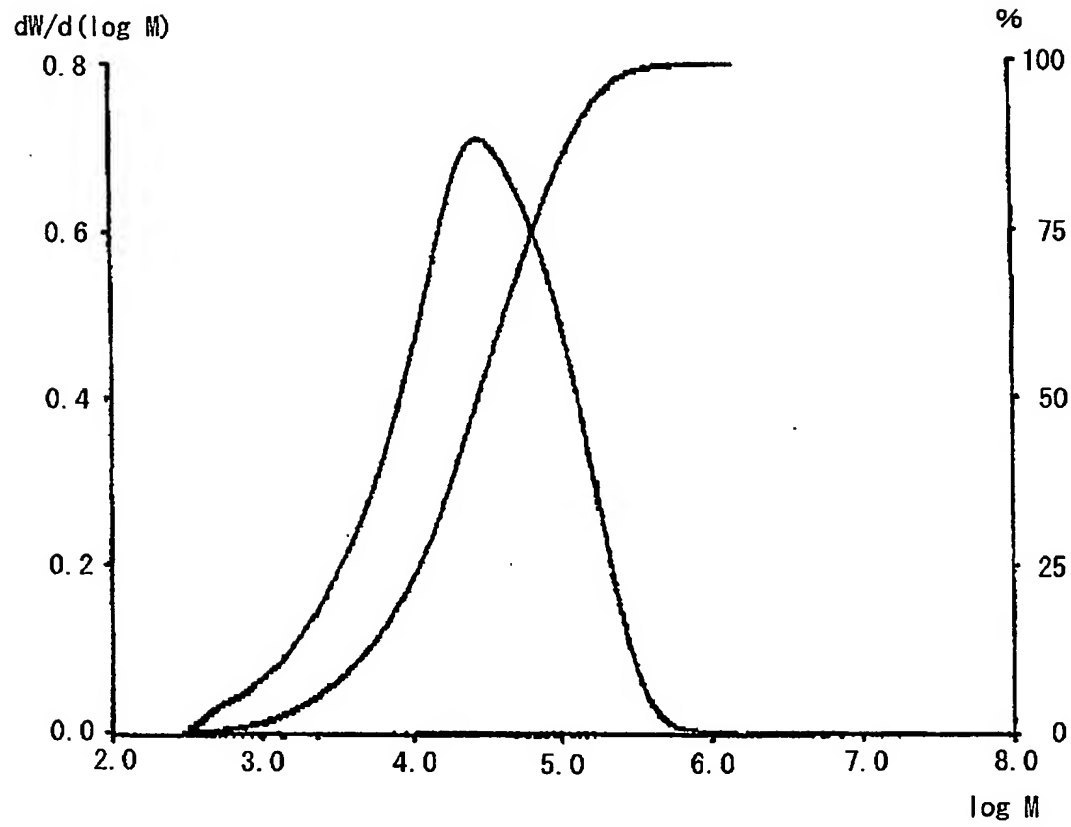
【図 1】



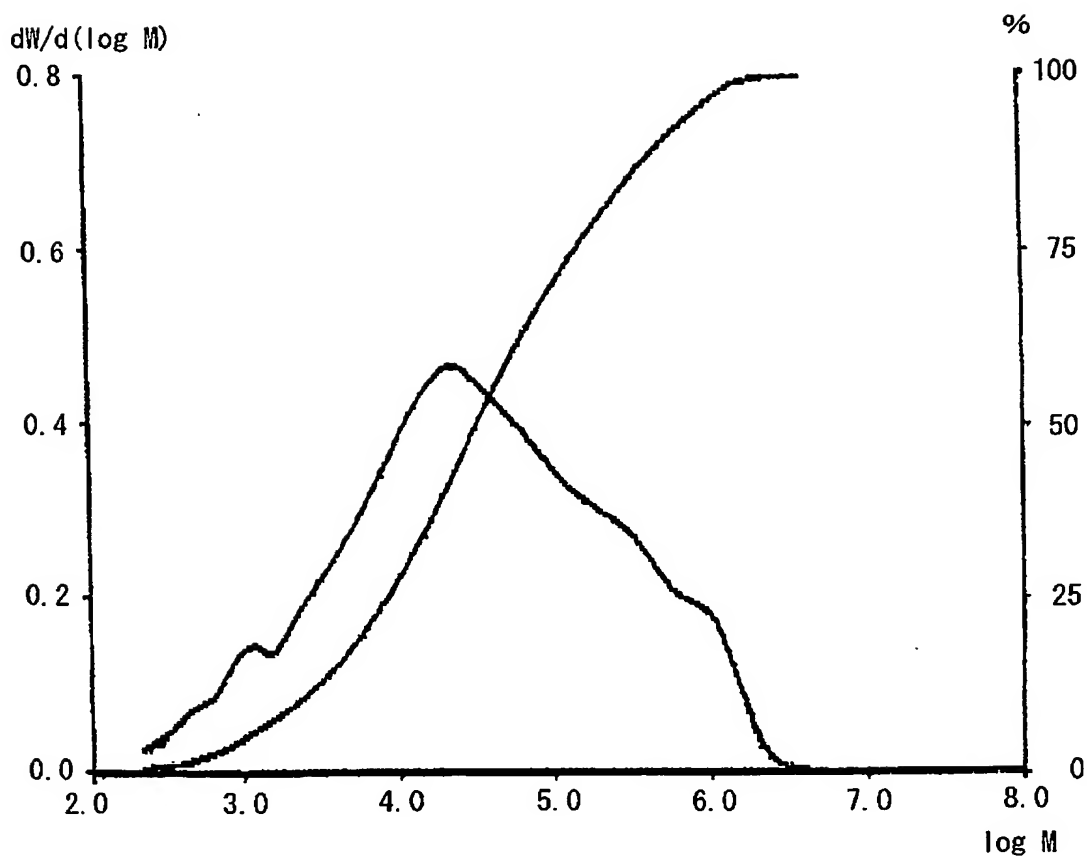
【図 2】



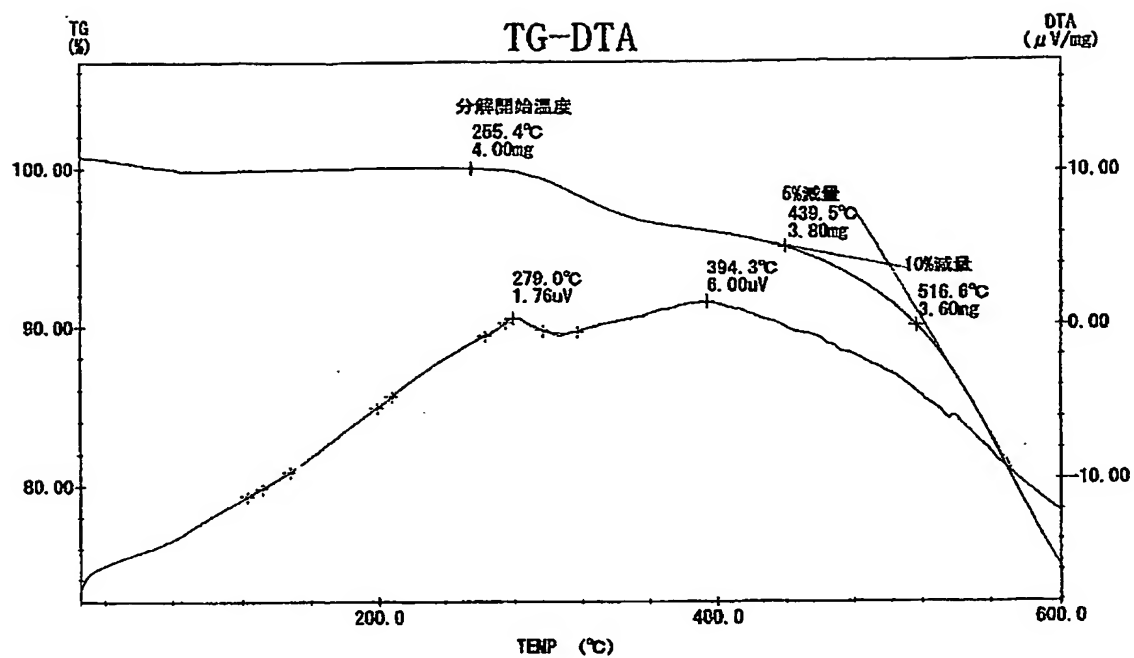
【図 3】



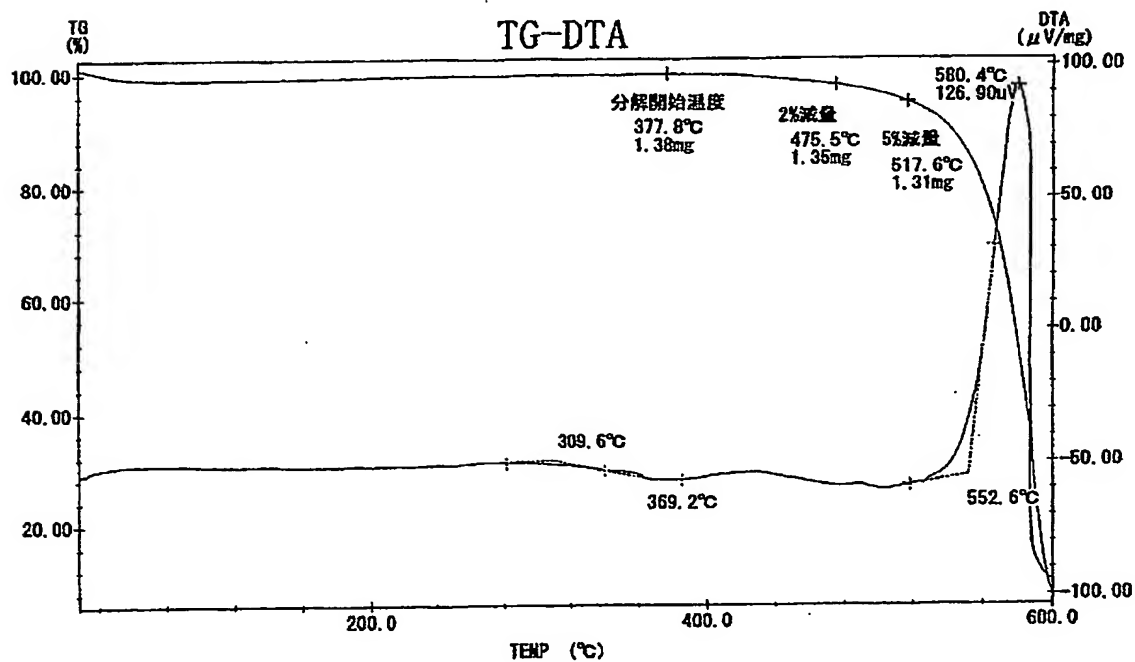
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の線状・結晶性ポリイミドと同様に、耐熱性、絶縁性、機械特性にすぐれると同時に、それよりも更に接着性、寸法安定性、耐薬品性（ひび割れ防止）及び／又は熱分解性に優れていて、フィルム、多層基板、多層積層品、成型品等として利用することが可能な新規な架橋ポリイミドを含む組成物を提供すること。

【解決手段】 芳香族テトラアミン、テトラカルボン酸ジ無水物及び芳香族ジアミンとを、トルエン又はキシレンを含有する極性溶媒中で触媒の存在下、加熱して縮合させることを含む、架橋ポリイミド組成物の製造方法を提供した。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-090546
受付番号	50300515553
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成15年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月28日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 5 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 2 5 4 1 7]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 1 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県横浜市金沢区鳥浜町 1 2 - 5

氏 名

株式会社ピーアイ技術研究所